

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03297637 A**

(43) Date of publication of application: **27.12.91**

(51) Int. Cl

**B32B 15/06**  
**C09J 5/02**  
**C09J123/34**  
**// F16F 15/08**

(21) Application number: **02099734**

(71) Applicant: **TOYODA GOSEI CO LTD**

(22) Date of filing: **16.04.90**

(72) Inventor: **IMAI HIDEYUKI**  
**YOKOI HIROSHI**

**(54) LAMINATE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a laminated body wherein adhesive force between metal and ethylene-acrylate copolymerized rubber is excellent in an initial stage and after heating by constituting the laminated body of a metallic layer, a specified primer layer, an adhesive layer formed of an adhesive made of chlorosulfonated polyethylene and a rubber layer made of ethylene-acrylate copolymerized rubber.

**CONSTITUTION:** A laminate is constituted of a metallic layer, a primer layer described hereunder, an adhesive layer formed of an adhesive made of chlorosulfonated polyethylene and a rubber layer made of

ethylene-acrylate copolymerized rubber. The said primer layer is formed by blending 10-55 pts.wt. silane compd. having epoxy group with 100 pts.wt. solid content of an adhesive which has phenolic resin and chlorinated rubber as a main component. As the metal, iron-based material and aluminum alloy material are utilized. When the blending rate of the silane compd. is less than 10 pts.wt. for the adhesive, adhesive strength can not be enhanced. When it exceeds 55 pts.wt., adhesive strength of the primer layer and the adhesive layer is rather deteriorated. This laminate is excellent in the initial adhesive force between the metallic layer and the rubber layer. Adhesive force is sufficiently maintained after heating.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (J.P) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-297637

⑬ Int. Cl.  
 B 32 B 15/06  
 C 09 J 5/02  
 123/34  
 // F 18 F 15/08

識別記号  
 IGP  
 J CM

府内整理番号  
 7148-4F  
 6770-4J  
 7107-4J  
 7712-3J

⑭ 公開 平成3年(1991)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 積層体

⑯ 特 願 平2-99734  
 ⑰ 出 願 平2(1990)4月16日

⑱ 発明者 今井 英幸 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成  
 株式会社内

⑲ 発明者 横井 宏 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成  
 株式会社内

⑳ 出願人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

㉑ 代理人 弁理士 山田 博宣 外1名

明細書

1. 発明の名称

積層体

2. 特許請求の範囲

1. 金属層(2)と、エポキシ基を有するシラン化合物がフェノール樹脂と塩化ゴムを主成分とする接着剤の固形分100重量部に対して10～55重量部配合されて形成された下塗り剤層(3)と、クロルスルホン化ポリエチレンからなる接着剤で形成された接着剤層(4)と、エチレン-アクリレート共重合ゴムよりなるゴム層(5)とかなる積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車用部品としての防振ゴム等に利用される積層体に関するものである。

(従来の技術)

近年、自動車用エンジンの高出力化、エンジンルームのコンパクト化に伴って、防振ゴム等の部品に対して耐熱性の要求が高まっている。この防

振ゴムはゴムと金具との組合せで構成され、過酷な使用条件にも耐えられるよう、ゴムと金具とが加硫接着又は後加硫接着されている。このような金属の被着体に接着剤を塗布する場合、接着強度を向上させるために、予め金属に下塗り剤を施す方法がある。この下塗り剤としては、塩化ゴムにグリシジルメタクリレートを反応させて得たグリシジルメタクリレート変性塩化ゴムに対し、白色充填剤、加硫剤及びフェノール樹脂を配合したもののが知られている(特開平1-245077号公報)。

また、エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合物(E P D M)とステンレス(S U S)との加硫接着用に用いるステンレス被着面の下塗り剤としては、塩化ゴムに対し、エポキシ基を有するシラン化合物を混合したものが知られている(特開昭55-89374号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、金属と耐熱性のあるエチレン-アクリレート共重合体からなるゴムとの間の接着力を

向上させるためには、上記従来の下塗り剤を適用するだけでは初期接着強度や加熱後の金属層と下塗り剤層との接着強度が十分に発揮されないという問題点があった。

本発明の目的は、金属とエチレンーアクリレート共重合ゴムとの間の接着力が初期及び加熱後のいずれも優れた積層体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために、本発明では金属層と、エポキシ基を有するシラン化合物がフェノール樹脂と塩化ゴムを主成分とする接着剤の固形分100重量部に対して10～55重量部配合されて形成された下塗り剤層と、クロルスルホン化ポリエチレンからなる接着剤で形成された接着剤層と、エチレンーアクリレート共重合ゴムよりなるゴム層とからなるという手段を採用している。

次に、上述した本発明の各構成要件について説明する。

金属層を構成する金属は、通常鋼板、ステンレス鋼板等の鉄系材料、アルミ合金材料が使用され

る。

下塗り剤層を形成する下塗り剤に配合するエポキシ基を有するシラン化合物は、例えば $\gamma$ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等の分子内にエポキシ基を有するシランカップリング剤が使用される。これらのシラン化合物は1種又は2種以上の混合物が用いられる。なお、本発明では、アミノ基を有するシラン化合物等は、接着強度を向上させる効果が少ないので不適当である。

このシラン化合物の配合割合は、フェノール樹脂と塩化ゴムを主成分とする接着剤100重量部に対して10～55重量部の範囲である。この配合割合が10重量部未満では接着強度を向上させることができず、55重量部を越えるとシラン化合物が不純物となって残り、かえって下塗り剤層と接着剤層との接着強度が低下する。

この下塗り剤は通常、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、トリクロルエタン、トリクロル

エチレン等の塩素化炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類の如き有機溶剤に溶解又は懸濁させて使用される。また、下塗り剤の塗布方法としては、浸漬法、刷毛塗り法、スプレー法等が採用される。

次に、接着剤層を形成する接着剤は、クロルスルホン化ポリエチレンからなるものであり、この接着剤は耐熱性が良く、また後述するゴムとの反応性も良い。従って、金属とエチレンーアクリレート共重合ゴムとの接着には好適である。

ゴム層を構成するゴムはエチレンーアクリレート共重合ゴムである。このゴムはエチレンとアクリル酸エステルを含有する単量体混合物を共重合させたものであり、例えばエチレン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、アクリル酸等の不飽和カルボン酸を共重合させることにより得られる。このゴムは耐熱性に優れているので、加熱される部分の材料として好適なものである。

〔作用〕

前記手段を採用したことにより、下塗り剤層を

形成するエポキシ基を有するシラン化合物が加水分解性基やエポキシ基等に基づく反応等の作用により金属層と下塗り剤層との間の接着力を向上させるとともに、接着剤層を形成するクロルスルホン化ポリエチレンからなる接着剤が下塗り剤層とゴム層との間の反応に関与し、かつ相溶性に基づく親和力により両者間の接着力を向上させることにより、金属層とゴム層との間の接着力が向上するものと考えられる。

〔実施例1、2及び比較例1～4〕

以下に本発明を具体化した実施例を第1図に基づき、また比較例と対比して説明する。

〔1〕積層体の作製

第1図に示すように、本実施例の積層体1は鋼板製の金属層2の上面に下塗り剤層3が形成され、同下塗り剤層3の上面に接着剤層4が形成され、さらに接着剤層4の上面にゴム層5が形成されることによって構成され、上記金属層2の下面には把持部6が取付けられている。

また、上記ゴム層5の上面には接着剤層4が形

成され、同接着剤層4の上面には下塗り剤層3が形成され、同下塗り剤層3の上面には金属層2が形成され、また同金属層2の上面には把持部6が取付けられている。そして、金属層2とゴム層5との間の接着強度が測定できるようになっている。

上記下塗り剤層3を形成する下塗り剤は、フェノール樹脂と塩化ゴムを主成分としたもの(米国ロード社製の商品名ケムロック205)に、エポキシシラン(トーレシリコーン社製の商品名SH6040)を添加してなるものである。また、接着剤層4を形成する接着剤は、クロルスルホン化ポリエチレンからなるゴム/金属加硫接着用の接着剤(米国ロード社製の商品名ケムロック234B)である。なお、ゴム層5を形成するゴムはエレンーアクリル共重合エラストマーである。

#### (2) 接着性試験

##### 初期接着性:

接着面積を3.8cm<sup>2</sup>として引張強度を測定し、併せて破壊状態も調べた。

破壊状態は次のような基準で判定した。

表-1

実施例又は比較例	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
シラン化合物(重量部)	1.5	5.0	0	5	6.0	1.5
初期接着性	接着強度(MPa)	4.4	4.5	4.4	4.3	3.7
	破壊状態	R100	R100	R100	R100	R70/CP30
熱老化後	接着強度(MPa)	3.8	3.7	1.3	2.7	3.3
	破壊状態	R100	R100	R10/M90	R50/M50	R65/CP35

なお、表-1中のシラン化合物は下塗り剤層3を形成するエポキシシランであって、接着剤の固形分100重量部に対する割合を示す。また、比較例4は接着剤として塩化ゴムを主成分とする接着剤(米国ロード社製の商品名ケムロック220)を使用したものである。

上記表-1の結果から、実施例1及び2では初期接着強度及び熱老化後の接着強度のいずれもゴム層5が破壊するほど高い。一方、シラン化合物の配合割合が過少の場合(比較例1及び2)には

R:ゴム層5の破壊(R100は接面の100%がゴム層5の破壊であることを示す)。

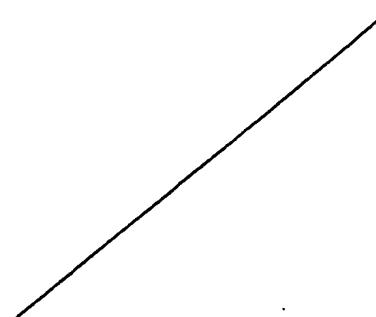
R C:ゴム層5と接着剤層4との間の破壊

C P:下塗り剤層3と接着剤層4との間の破壊

M:金属層2と下塗り剤層3との間の破壊

熱老化後の接着性:  
200℃で20時間放置した後、常温で引張強度を測定し、併せて破壊状態も調べた。

これらの結果を下記表-1に示す。



8

熱老化後の接着強度が低下し、シラン化合物が過大の場合(比較例3)には初期接着強度が低く、熱老化後の接着強度も低い。また、接着剤としてクロルスルホン化ポリエチレン以外の接着剤を使用した場合(比較例4)には熱老化後の接着強度が低い。

##### 【発明の効果】

本発明の積層体は、金属層とエレンーアクリレート共重合ゴムからなるゴム層との間の初期接着力が優れ、しかも加熱後も接着力が十分に維持されるという優れた効果を有する。

##### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例を表し、接着強度を測定するための積層体を示す断面図である。

2…金属層、3…下塗り剤層、4…接着剤層、5…ゴム層

特許出願人 豊田合成株式会社

代理人 弁理士 恩田 博宣(ほか1名)

第1図

